

膠質化學大意

農學博士

大 杉

繁

膠質化學の起源及膠狀物の意義

一八六一年英國の學者「トーマス、グラハム」氏は種々の溶液の擴散力と申しまして溶液内に溶解して居る物質が他物を通じて分布する力の多少を試験しました結果溶液の種類に依りて右擴散力に二大別のある事を發見したのであります即ち「グラハム」氏は他物として主に「ゼラチン」を用ひたのであります即ち試験管に或る高さに「ゼラチン」を入れまして其上に試験液を靜に加へまして液中に溶解して居る物質が「ゼラチン」層の中へ分布する模様を調べました結果砂糖及鹽類の様な固体の時に容易に結晶する物は一般に擴散力が非常に大であるのに「ゼラチン」液とか蛋白液とか云ふ様に固体の時に非結晶の物は擴散力が非常に小さい事を見出し之れを物質分類上の二大別であると考へまして前者を結晶物（晶狀物）或は結晶液後者を膠狀物或は膠狀液と命名し

たのであります（右譯語は譯者に依りまして多少相違した文字を用ふる場合があります前者は Colloid, 後者は Colloid であります）所謂膠質化學（Colloid Chemistry）は以上の研究に起源を持つて居りまして其後化學の他の方面では種々の發見研究がありまして實に目覺しい進歩をして居りますのに膠質化學の方は輒近まで別に大した研究發見もなく經過して來て居りましたが一九〇三年に獨乙の「チグモンダー」及「チーデントツプ」兩氏が限外顯微鏡（Ultra-microscope）を完成しまして膠狀液の性質を右顯微鏡に依りまして直接觀察し得るに至つて俄然一大進歩を來したのであります現今に於ては動、植、礦物の三界に跨りまして多くの物質は右膠質化學的研究を俟つて其性狀を明にし得可き事が明になつて來たのであります吾人の衣、食、住に就て申しまして吾人は膠狀物を着膠狀物を食ひ膠狀物に住んで居

るのであります即ち吾人の衣服材料なる、木綿、羊毛、絹の如き或は吾人の食物なる蛋白質、澱粉、脂肪の如き或は家屋の材料なる木材、煉瓦「セメント」の如き何れも膠狀物でありますので膠質化學の關係する所實に其範圍は廣汎であります今膠質化學の關係する主なる物を列舉して見ましよう

- 一、「セメント」、煉瓦、窯業、「ガラス」工業
- 一、油脂、石鹼、蠟燭工業
- 一、澱粉、砂糖、「タンニン」、寒天
- 一、印刷、繪具、「ペイント」
- 一、「ナイトロセルロース」、「セルロイド」、「カゼイン」
- 一、「ラバー」、「ゴム」
- 一、皮革、製紙、其他纖維工業
- 一、染料、染色術
- 一、「インキ」
- 一、道路
- 一、合金、金屬電解、選礦
- 一、寫眞
- 一、製藥、藥物學、生理學
- 一、釀造

一、牛乳「チース」、「バター」蛋白質、「ゼラチン」

一、淨水、排水

一、煙、塵芥、煙害問題

一、雲霧、雨、暴風雨、霜等

一、貴金石

一、料理、菓子製造

一、洗濯

一、電氣鍍金

一、電信

一、土壤肥料

斯く列舉しますと殆ど際限のない位で現に各方面に膠狀化學的研究が應用せられて従つて面白い成績を擧げつゝあるのであります。

偕而「グラハム」氏は溶液の擴散力の大小に依りまして晶狀物及び膠狀物と物質を二大別したのであります但其後の研究の結果此の分類は誤謬であつたこと云ふ事が明になつたのであります即ち「グラハム」氏が信じて模範的晶狀物と考へて居つた鹽化「ナトリウム」の如きも適當に取り扱へば膠狀液を作るのであります又蛋白質の如く膠狀物の模範的のものと考へられて居つたものも段々結晶させる事が出来る

様になりまして畢竟「グラハム」氏の云ふ様に物質の種類に依りまして或は晶狀物とか又は膠狀物とか云ふ様な區別があるのでなくて全一物質でも或は晶狀液となり或は膠狀液を作りますのは環境の如何に依るのでありまして只だ普通の狀態の時は「グラハム」氏の所謂晶狀物は多くは晶狀液を膠狀物は膠狀液を作り易いと云ふに過ぎないのであります其故に或は晶狀物又は膠狀物と云ふのは本質の區別ではなくして物質存在の物理的状態の區別であります、從つて屢々用ひられる膠質物とか晶質物とか云ふ代りに膠狀物とか晶狀物と云ふ方が適當であります、然らば如何なるものが膠狀液かと申しますと適當の大きさの粒子が他の物質内に分散した状態を云ふのであります而し此場合に粒子の大きさが適當でなければ膠狀にはなりませんので粒子が餘り大きくて其存在を普通の顯微鏡で見られる様な場合例令ば木炭末を水に分布した様な場合には粒子は放置しますとぢきに沈降してしまひまして之れは膠狀物にはなりませんので之れは膠質化學の方では浮遊体(Suspension)と申して居ります又粒子が餘り小さくなりまして分子或は「イオン」の状態になりますと普通の顯微鏡は元

よりの事先きに一寸申しました限外顯微鏡を用ひましても最早粒子の存在を認むる事は出来なくなりまして溶液は單一性になります即ち粒子と媒体の間に境界がなくなつてしまひます、膠狀液に於ては粒子が普通の分子液よりは大に浮遊液よりは小に普通の顯微鏡にては存在を認められませんが例外を除けば皆な限外顯微鏡を用ふれば明に認められ得て重方に打ち勝ちて永く分布し居り普通の濾紙は通過し得るも「ゼラチン」「コロチラン」動植物性の皮膜の如く濾紙よりは孔の小さい膜は通過し得ないで溶液は不單一性を持つて居る様のもを云ふのであります此點は膠狀液の製法に就て見ても明に分るのであります即ち普通の溶液を原料にする場合には既に存在する粒子を何等かの方法に依りまして少しく大きくすれば宜しいのであります例令ば金の膠狀液を作ります時分に鹽化金の溶液と「タンニン」液を用ひまして兩者を少し混じて熱しますと直ちに出来ます此際「タンニン」は鹽化金を還元しまして粒を大きくすると同時に出来た粒子を保護して餘り大きくなり過ぎない様にする働きをします此様な方法を縮合法(Condensation method)と申します又粒子の大きなも

のより出發しますと金の針金を電氣の一極に接續し他極には白金か何かの針金を接續しまして分散可き液に兩極を浸しまして電流を通じ兩極の先端を段々近づけまして火花を起しますと液は金の膠狀液になります此の様な方法を分散法 (Dispersion method) と申します如斯膠狀液は一方は分子液の場合より大に他方に浮遊液の場合より小さい粒子が媒体に分布した狀態でありまして今試みに其の粒の大きを申しますと次の様であります。

浮遊液 粒徑○、一u以上

膠狀液 粒徑○、一u—一u^u

分子液 一u以下 (uは千分の一ミリメートル) u^u

は又其の千分の一であります)

以上の様に粒子の大きに依りまして液を三つに分けましたが此の界が決して判然して居るのでなく連續的に浮遊液より膠狀液に膠狀液より分子液に變化するのでありまして從て全じくある物の膠狀物と申しましても粒子の大きに依りまして色々の區別があるので適當の方法に依れば一つの膠狀液を粒子の大きに依りまして色々のものに分ける事も出來ます先きに申しました金の膠狀液を作ります時も赤、紫、又

は兩色の混合色と云ふ具合に製造の具合で色々の色をもつたものが出來ますが之れは粒子の大きに相違があるからであります兎に角に吾々は限外顯微鏡的の大きの粒子が他の物質に分散して外觀は普通の溶液と全様に見へても適當の方法を用ひますと溶液の不單一性を見とめ得る様な場合を膠狀液と云ふてあります、斯くの如く膠狀液は非常に細い粒子が他の物質に分散して而かも分散したものと媒体は單一的の性狀を表はしませんから此境界面に於て普通の溶液に見られない様な異狀なる事實を認めますので膠質化學とは畢竟するに此無數にある境界面に於て起る一種特有の化學變化を論するのであります「ロシャ」國の「ワイマルン」氏の申します様に之を分散系の化學と申したり又は獨人「フロインドリツヒ」氏の命名しました様に毛管化學と申したり或は右表面の勢力エナルギの變化に供ふ化學と申した方が適當かも知れません。

膠狀液の種類

前に御話した様に膠狀液とは適當の大きの粒子が他の物質内に分散した狀態を云ふので、一種の分散系 (Dispersed system) であります此分散系に於て粒子

の事を分散相 (Dispers phase) と云ひ媒体の事を分散媒 (Dispersion medium) と名けます以上分散系に於ては分散相及び分散媒共に固、液、氣體の何れでも宜しいのでありますから膠狀液は理論上次の九種が存在し得る事になります。

分散相 分散媒

例

- | | | |
|------|----|-------------------|
| 1 固体 | 固体 | 「ルビー」硝子、着色寶石、着色岩鹽 |
| 2 液体 | 固体 | 液体包含物ある礦物 |
| 3 氣體 | 固体 | 氣體包含物ある礦物 |
| 4 固体 | 液体 | 浮遊液及浮遊膠狀液 |
| 5 液体 | 液体 | 乳狀液及乳狀膠狀液 |
| 6 氣體 | 液体 | 泡沫 |
| 7 固体 | 氣體 | 煤煙、煙草の煙、黃塵 |
| 8 液体 | 氣體 | 雲霧、空中の亞硫酸瓦斯を含める濕氣 |
| 9 氣體 | 氣體 | ナシ |

以上八種の膠狀液の中吾人に最も密接の關係あるは固体の液体に分散した場合と液体の液体に分散した場合であつて以下に於ては主として之れに就ては御話ししやうと思ひます。

微粒子が液体中に分散したる膠狀液の事を「ソール」(Sol) と云ひまして液体が水の時は「ハイドロ、ソール」(Hydrocol) 「アルコール」の時は「アルコソール」(Alcosol) と云ふ様に媒体の名を付けて呼びます「ソール」が何等かの作用に依りまして分散粒子が大きくなりまして分散相と分散媒とが分離しました時には此分散相の事を「ゲル」(Gel) と申しまして此變化を凝固作用 (Coagulation) と申します分散した「ゲル」も實は分散相のみより出来て居るのでなくして分散媒も尙は含んで居りますから極めて濃厚の膠狀液と考へても宜しいのであります又「ゲル」が其中から分散媒 (實は分散相をも含みますから第二の膠狀液であります) を放つ場合があります分離した「ゲル」も何等か適當の方法に依りますと再び細く分散して膠狀液に變化する事があります此變化の事を膠液化作用 (Peptization) と申します如斯凝固作用に依り「ゲル」を分離し再び膠液化作用に依り膠狀液に變化する様な膠狀物を可逆的膠狀物 (Reversible colloid) と云ひ其然らざる場合を不可逆的膠狀物 (Irreversible colloid) と申します元より元來可逆的の物が貯藏加熱等の關係から不可逆的になると云ふ様な場合もありまして之れを「エージンク」(Aging) と申します「エージンク」の原因に就ては未

だ明に判明して居らず又場合に依つても相違がありましやうが粒子が結合して比較的大粒子に變化する所謂「アグロメレーション」(Agglomeration)に依るとするのが有力な説の様であります。

凝固に關聯して保護膠狀物 (Protective colloid) の事を簡單に御話して見ましやう、先きに申しました凝固作用は色々の原因で起りますが其中で膠狀液に鹽類液を添加する事も有力な一つの原因であります所が此場合に豫め保護膠狀物と稱して一般に凝固の困難な有機性膠狀物で次に御話する乳狀膠狀物でありますが之れを前以て第一の膠狀液に加へてをきますと第一の膠狀液は中々凝固しにくくなりす即ち第二膠狀液は第一膠狀液を安定に(凝固しない様に)保護するのであります、此實例は澤山あります例へば金の膠狀液に鹽化「ナトリウム」液を極めて少し加へても變化して遂に凝固しますが豫め金液に「ゼラチン」液を少し加へますと鹽化「ナトリウム」を前の場合より餘程餘計に加へませんと、凝固が起らるのであります、保護「コロイド」は變化し易い膠狀液を永く貯藏する場合とか又は稍もすると凝固して製造の困難な膠狀液の製造に屢々用ひられて居り

ます例令ば前の金の膠狀液に「ゼラチン」を加へて貯藏したり又銀の濃厚なる膠狀液の製造の際に蛋白質の分解物を添加したりするのであります。

一般に安定な有機性膠狀物は不安定な膠狀液に對して保護作用があると申しましたが此保護力は保護膠狀物の種類に依りまして大きに相違がありますので此大小を比較する爲めに「チグモンザー」氏は金價 (Gold value) と云ふ數字を使用して居ります元より金價と云ふ數字は全く任意的のもので「チグモンザー」氏の得た價が絶對性のものではありません只だ氏の方法に依つては左様な數字が得られたと云ふに過ぎません只だ氏の實驗の趣旨に基いて各自其場合により適當と思はれる方法に従つて測定して宜敷いのでありますが參考の爲めに「チグモンザー」氏の實驗の方法と其結果とを大体御話する事に致します氏は〇、〇〇五三%乃至〇、〇〇五八%の金を含有する赤色金膠狀液を作り之れに鹽類液を適量に加へますと直ちに赤色より紫色に變化します所が豫め右膠狀液に保護膠狀液を少し加へますと加へない場合より餘程多量に鹽類液を加へませんと全様の變化は起りませんので氏は右金液一〇珉宛に色々の分量に

保護膠狀物を加へよく混合しまして各に一%鹽化ナトリウム液一蚝宛を加へまして變化を見まして恰度赤色から紫色に變化したものは何疋保護膠狀物を加へた區であるかを定めまして此の疋數字を其膠狀物の金價としたのであります斯様に致しまして色々の物の金價を測定しまして次の結果を得て居ります。

保護膠狀物の種類

金 價

「ゼラチン」

〇、〇〇五—〇、〇一

「カゼイン」

〇、〇一

卵「アルビュミン」

〇、一五—〇、二五

「クロブリン」

〇、〇二—〇、〇八

「アラビヤゴム」

〇、一五—〇、二五

糊 精

六— 一二

小麥澱粉

四— 六

元より金價は實驗の方法(鹽類を早く添加するとか又は少しづつ除々に添加するとか云ふ如き)に依つても相違を來しますから實驗は皆な務めて一様に行はなければなりません。

右の結果でも分ります様に「ゼラチン」の金價が著しく小さいのであります言葉を換へて申しますと少

量でよく他物と全様の保護作用を起すのであります更らに言葉を換へて申しますと「ゼラチン」が一番保護作用が強いので實際保護作用の目的の爲めには「ゼラチン」が一番餘計應用せられて居ります。前にも申しました通り膠狀液には種々の種類がありますが就中固体の液体に分散した浮遊狀膠狀液と液体の液体に分散した乳狀膠狀液とが最も大切なものでありまして且つ此兩者は性質が非常に相違して居りますから之れに就て一寸御話を致します。

浮遊狀膠狀液 (Suspensoid colloid) は適例としては金屬の膠狀液の如きが之れでありまして多くは極めて不安定であります故に場合に依つては不安定膠狀液と申します又固体粒子は媒体を吸収する事なく從つて粒子と媒体の境界が判然として居りまして此意味にて「ハイドロホープ」「コロイド」(Hydrophobe colloid)とも申します如斯固体粒子と媒体の境界が判然して居りますから兩者の間の屈折率が非常に差が表はれまして從て限外顯微鏡を以て觀察しました場合に粒子が極めて小さくても其存在をはつきりと知る事が出來ます其他乳狀膠狀液に特有な粘度などもあり認められず電氣性を有する皮膜が粒子の周圍

に存在する爲めに安定に分散して居りますから粒子は必ず(+)か(-)の電氣性を有し鹽類液の如きを加へまして此電氣性を中和しますと凝固してしまふのであります第二の液体の液体内に分散した場合は所謂乳狀膠狀液 (Emulsoid colloid) と稱するもので多くは極めて安定でありますから安定膠狀液と云ふても宜敷のであります又粒子の周圍には常に多量の媒体が吸収せられ居り従て粒子と媒体との境界が判然しないので此意味に於て「ハイドロヒール」「コロイド」(Hydrophyl colloid) と申します如斯粒子が媒体を多量に吸収保持して居る爲めに場合に依りますと粒子と媒体の屈折率に差がない爲めに割合に大きな粒子があつても限外顯微鏡で觀察し得られん場合がありまます多くは粘度は媒体よりも著しく高く電氣性はあるものもありないものもありまます少くも電氣性だけでも安定にされて居るのではなく従つて電氣性を中和しても凝固は起りませんので鹽類などに對しても多くは安定であります「ゼラチン」蛋白質等多くの有機性安定膠狀物は之れに屬します、先きに申しました保護膠狀物は之であります、何故に保護作用が起るかと申しますと色々の説がありますが保

護の爲めに加へられた安定膠狀物質が不安定な粒子に吸収せられ表面だけは乳狀膠狀物の様になる爲めだと云ふのが最も有力の説の様です。

膠狀液の性質

膠狀液の諸性質中普通溶液と特に相違せる二三に就き御話する事に致します。

一、吸着現象 (Adsorption)

膠狀液はある大さの微粒子が媒体内に分布せるものなれば此點に於て普通溶液と大いに相違し従て此の爲めに種々特異の性質を表はすのであります。

元來ある大さの物が段々と細かに粉碎されまますと其表面積は著しく増大するものであります今一邊の長さ一厘の立方体が一邊を十分の一づゝに細かくして參りますと出來ました粉末の表面積は次表の様に増加して參ります。

邊長の數	粒數	表面積
1 厘	1	6平方厘
1 耗	103	60 "
0.1 "	106	600 "
0.01 "	109	6000 "
ミュー		粉米
1	1012	6 "
0.1 "	1015	60 "
0.01 "	1018	600 "
1 "	1021	6000 "
0.1 "	1024	60000 "
0.01 "	1027	600000 "

右の様に粒徑が小さくなりますと表面積は非常な増加を致しますから普通膠狀液に存在する粒徑の〇、一ミユ乃至一ミユ、ミユ位の粒が多數にあります場合には粒の表面積が非常に大きいものである事は想像するに難くないのであります而しいくら粒が小さくても普通溶液に於ける場合の様に液が單一性になりますと粒の存在の意味が消滅しますけれども先きに申しました如くに膠狀液に於ては此大表面積をもつて居る粒と媒体が不單一性的にまざつて居りますから従つて膠狀液に於ては此粒と媒体との境界面に於て普通溶液に於て見られない様な特異の性質が表はれるのであります偕てこゝに申します吸着の現象と申します事は膠狀溶液に何物かを加へました場合に其物が粒の周圍によけいに吸はれまして従つて液中の量を定量して見ますと加へた割合よりは稀薄になるものであります。最も反對に液中よりは粒の周圍の方が稀薄になる事もたまには有りますから前者を(十)の吸着後者を(一)の吸着と區別して居りますが實例としては多くは前者の場合が多いのであります吸着の現象は單に膠狀液にあるばかりでなく粒徑の少し大きくなつた浮遊体(サス・フレンジヤ)の場合にも勿論起ります。

吸着の實例は非常に多いのであります試みに炭末を「メチレン」青とか「マラカイト」綠と云ふ様な所謂鹽基性色素の水溶液を加へ暫く振りまして後液を調べて見ますと液の色は非常にうすくなります甚しい場合には色は殆どない様に見る迄うすくなります(全く脱色する事はありません)又炭末と硝酸銀の水溶液とを一所にふりますと液が酸性にかはりますが之れは銀が炭末に吸はれて相當した硝酸が遊離せられたのであります此吸着は單に固体粒子と液体の間に起るばかりではなく前に御話しました分散系のどの組合はせに於ても起るのであります。色々の吸着の場合を調べて見ますと吸収する粒子は如何なる物も全様に吸収するものではありません前例炭末と硝酸銀の場合の様に炭末は硝酸は殆んど吸ひませんが銀は著しく吸収すると云ふ様な所謂種々の物質のまざつて居る場合の粒子の吸着は撰擇的の場合が多いのであります従つて吸着を撰擇的(Selective)と非撰擇的(Non-selective)の二通りに區別する事が出来ます而して媒体に一物質の溶けて居る場合の粒子の吸着は實は媒体と溶解して居る物の間の撰擇的吸着でありますから此の意味で申しますと總

ての吸着は皆な撰擇的と申しても宜敷いのであります。が普通撰擇的吸着と申しますと前に申しました様に數物質の混在して居る場合に粒子が特にある物をよけい吸収する場合を云ふのであります。如何にして吸着作用が行はれるかと云ふ理論はまだ充分完全に判明して居りませんが大体化學的作用、電氣的作用、物理的作用の三つを以て説明して居るのであります。

炭酸石灰の粉末に磷酸一石灰の水溶液を加へますと磷酸は著しく吸収せられますが此際には一石灰液と炭酸石灰の間に化學的變化を起しまして不溶性の磷酸石灰が出来るために液中の磷酸は非常に減するのであります。其他化學的作用に依り吸着の起る場合は澤山あります。近來或る學者は炭末の様な場合でも其吸着作用は化學的作用であると云つて居ります。御承知の様に炭素は他の物質と容易に化合し難いものであります。之れが他物を化學的に吸収すると考へるのは「見不可能の様でありますが」「ラングミエール」氏は殘留親和力 (Residual valence) と云ふ事を考へたのであります。即ち炭素は普通四價で従つて其親和力は四つあります。炭素粒子の内部にては此親

和力は隣接せる炭素同志結びついて飽和しやつて居りますが粒子の表面では表面に向つて居る一つの親和力だけは上に隣接炭素がないために飽和せられず所謂殘留「バレーンス」として残つて居ります。から他の物が此近所にきますと之れに牽引せられ結合して吸着が起るのだと云ふのであります。此考へは元より未だ一般の承認を得て居りませんが兎に角一の説として面白い考であります。而し吸着に就て餘りに化學説に重きを置き過ぎるのは無理が出来る様に思はれます。

第二は電氣的作用を以て吸着を説明する説であります。前にも申し上げました様に膠狀液の粒子は屢々電氣性をもつて居ります。殊に浮遊狀膠狀液の粒子は例外なく電氣性があります。此電氣性の起源は色々ありますが一つは粒子と溶媒の「ジエレキ」常數 (Dielectric constant) の大小の關係であります。一般に粒子を溶媒に分散しました時には「ジエレキ」常數の大きな方が(十)に小さな方が(一)電氣性を帯ぶるに至るのであります。水は多くの物の中で「ジエレキ」常數が非常に大きいのであります。から粒子を水に分散した場合には大概粒子が(一)電氣性になるのであります。溶

媒が水でなく「アルコール」の様な場合には此關係は又大に變つて來ます「ヘルムホルツ」氏は電氣的二重層の説 (Electric double layers) と云ふのを出して居ります即ち氏の説に依りますと炭末の様なものを水に浮遊させますと炭末粒子の周圍に二重の層が出来まして内層は炭末粒子の少し内部に外層は其の外部に位置を取りまして水中の水酸「イオン」(一)性「は深く内層に入り水素「イオン」(+)性」は外層にあるから従つて粒子は(一)に水は(+)電氣性を帶ぶるのだと説明するのであります所が酸化「アルミニウム」の粉末を水に浮遊させますと前と反對に水素「イオン」が内層に水酸「イオン」が外層に入りまして結果粒子は(+)に水が(一)電氣性を帶ぶるに至るのだと説明して居ります。

今一つ粒子が電氣性をもつ原因は「イオン」の吸着であります微粒子は水素「イオン」や水「酸イオン」の様に運動の速力大きな「イオン」又は原子價の高い「イオン」を吸収しまして一般的に申しますと陽「イオン」を吸収しますと(+)に陰「イオン」を吸収しますと(一)電氣性を得るのであります。例へば(一)の水酸「イオン」のある微「アルカリ」性の

溶液では多くの粒子は(一)に之れに反して(+)の水素「イオン」のある微酸性の溶液では(+)電氣性を帶ぶるのが普通であります以上の様に何等かの原因で粒子が電氣性を帶んで居りますと溶液中に之れと反對の電氣性のある「イオン」があれば之れを直ちに吸着するのであります前に申しました炭末が硝酸銀液から銀を吸ひますのは炭末が(一)でありますから(+)の銀を吸収しますので斯様な實例は非常に澤山ありますので少くも電氣的膠狀液である所の浮遊狀膠狀液の吸着現象は此電氣的作用に依つて起ると考へて宜敷のであります。

今一つの物理的作用の説明は粒と溶媒間の表面張力の變化を以て吸着を説明しやうとする考であります氣體と液体、氣體と固体、固体と液体と云ふ様に總て相異なるつた相 (Phase) が接觸して居る場合には其境界面に表面張力と云ふ一種の力が表はれます例へば水を器に盛つた場合に其表面の空氣に接觸して居る部分は内部と少しく趣きを異にいたしました表面張力のある結果恰度薄いゴム膜をはつた様な狀態にあります従つて細い針の様なものに油を塗りまして靜かに水の表面に置きますと表面張力は重力に

打勝ちまして針は沈まずに永く浮いて居ります表面張力を表面積とをかけたものを表面「エネルギー」と申します即ちある物体の存在する時には此表面「エネルギー」の大きいと云ふ事は不安定な状態で物体は何等かの變化をして出来るだけこの「エネルギー」を少くして出来るだけ安定の状態に移らうとするのであります表面「エネルギー」を小さくしますのは定義から考へてすぐ分る如く表面張力を小さくするか表面積を小さくするかすれば宜敷いので實際物体が存在する場合絶えず斯様な物理的變化を起さんとするのであります。

右申しました事は膠狀液に於ける粒子と媒体の界面に於ても全様であります所が物質が溶解した場合の液の表面張力の變化を調べて見ますと溶解する分量の多くなるほど表面張力の減少する場合と反對に増加する場合もあります前者の様な物質は粒子と媒体の界面に集つて濃厚になればなるほど表面張力が減少しますから従つて表面「エネルギー」を減少しやうとする自然の傾向に一致しますからこう云ふ物は境界面に濃厚になる言葉を換へて申しますと(+)的に吸着せらるゝのであります所が後者の場合には界

面に濃厚になればなるほど表面張力は増大しますから之れは自然の傾向に逆行して到底行はれません之れに反して界面が他の部より稀薄になれば表面張力は減じますから恰度自然の要求通りで斯の如き物は(−)的に吸着せらるゝのであります「キップ」氏は此關係を數學的に研究しまして次の式を出して居ります。

$$\frac{d\sigma}{dc} = -RT \frac{D}{C} \text{ 或は } n = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

右式中σは表面張力cは物質の濃度dσは極微量の表面張力の變化dcは全様に極微量の濃度の變化でありますdσ/dcは極微量の濃度の變化に供ふ表面張力の變化で濃度増大して表面張力の減少する場合は(−)で増加と共に増加する場合は(+)でありますi及Rは常數Tは實驗の際の温度に二七三を加へた數字所謂絶対温度で表した温度uは界面に餘分に集つた物質の量で之れが(+)の時、(+)の吸着(−)の時(−)の吸着の起つた事になります。

偕て右式を見ますと微量の濃度の増大にあたり表面張力の減する場合uは(+)となり反對の場合はuは(−)となりまして前に申しました様に一般に液

の表面張力を減少する物は界面に吸着せられ反對の性質のものは界面に於て却て稀薄にせらるゝ事實と全様になるのであります。併て「ギツプ」氏の式を膠狀液の吸着の場合に直接應用する事は表面張力測定の上に困難が供ひまして従つてまだ全式があまねく眞理であると云ふ所まで証明せられて居りません。即ち膠狀液の粒子と媒体の界面は固、液、氣、三体の色々の組合はせの場合が起りまして従つて前式の表面張力も右色々の組合はせの場合の界面に就て測定し得られないと精確にあてはめる事は出来ないのであります。普通液の表面張力を測定しますのは實は液と空氣の界面の表面張力を測定して居りますのです。液と液の場合には少しく工夫出来れば測定出来ますが一方一つが固体になりますと此測定は困難であります。又表面張力と一口に申しましても實は靜的（普通のもの）と動的の二種があります。即ち界面靜止の場合の表面張力と界面の動きつゝある場合の表面張力の二種があり又粒子の吸着の場合には何れを用ひて宜敷しいかかりに動的の方を用ひる方が宜敷しいと考へます。其測定は普通の場合の様に手輕にはやりにくいと云ふ困難があります。之等の關係から膠狀液の

吸着の場合に「ギツプ」氏の式を定量的に証明する事は尙ほ餘程の研究を要する事と思ひますが定性に考へまして普通の方法で測定した結果液の表面張力を減少する様な物はよく吸着せらるゝと云ふ事は多くの實例に照らして事實の様であります。此位の程度に於て表面張力説を信じて宜敷からうと思ひます。膠狀液の粒子が物質を吸着する分量は温度及放置の時間に依りて相異がある事は勿論であります。之等の温度を一樣にし放置時間を充分にしても物質の濃度に依つて非常に相違があります。即ち稀薄なる溶液よりは割合によけいに濃度が高くなるに従つて急に吸収せらるゝ割合が小さくなるのであります。「フロインドリツヒ」氏は多數の實驗の結果よりして此濃度と吸収せらるゝ量との關係を調べました。結果次の式が當はまる事を証明したのであります。之れを吾々は「フロインドリツヒ」氏の吸着式 (Adsorption formula) と申します。

$$\frac{x}{m} = ac \frac{1}{b}$$

右式中 x は吸収せられし物質の全量 m は吸収劑の量であります。から x/m は單位量の吸収劑に吸収せらるゝ

れし物質の量であります a 及 n は常數でありまして
 其中 a は溶媒の種類に支配せられ n は温度に支配せ
 らるゝのであります。 c は吸収が完全に結了した時に
 液中に残存せる物質の濃度であります。右式を $\frac{x}{m}$
 を縦軸に c を横軸に取りまして曲線をかきますと、
 c の小さい間は c の少しの増加に従ひまして急激に
 $\frac{x}{m}$ は増加し c がある程度まで増加しますと最早
 $\frac{x}{m}$ はあまり増加しない様な曲線となります。又右
 式の兩邊の對數を取りますと次の様になります。

$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log c + k$$

k は新しい常數であります。此式は直線を表はすもの
 でありまして即ち吸収せられし物質の量と其時の液
 中の濃度の對數は直線的關係を以て互に變化する
 のであります。

右式は吸収の結果膠狀液の粒子の表面積に變化がな
 い場合には可なりあてはまりますが、多くはある物が
 吸着せられますと粒子の表面積は變化しますから精
 密にあてはまる場合は少いのであります。殊に吸着の
 結果液が酸とか「アルカリ」とか其外總て膠狀液
 に大なる變化を起す可き物質が出來ますと吸着は無

論前の吸着式に従はん様になりますので之れを異常
 吸着 (Abnormal adsorption) と申します。以上は吸着
 に關した主なる事項のみを極めて大体御話したので
 ありますが元來此吸着現象は膠狀化學の中でも非常
 に重要な且つ興味深き事項でありまして色々研究
 もされ従つて其應用も廣く行はれて居るのでありま
 すが今其の二三を御話して見たいと思ひます。

固体粒子が瓦斯体の吸着に依る應用は近來盛になつ
 て參りました接觸法があります。即ち瓦斯体が固体粒
 子に吸着せられますと粒子の周圍には其瓦斯体は非
 常に濃厚になります。總て物質の化學變化は動くもの
 の濃度が増大しますと普通では顯著に起らん様な働
 きが起るのであります。例へば白金黒粉と申しまして
 白金の細い粉末に酸素瓦斯と水素瓦斯を混じますと
 直ちに兩者が化合しまして水になります。黒粉のない
 場合には此兩瓦斯は常溫では明に認めらるゝほど化
 合は起らるのであります。が黒粉の吸着作用に依りま
 して濃度が著しく大きくなつた爲めに化合が起るの
 であります。硫酸の製造をします場合に白金の存在に
 於て無水亞硫酸瓦斯と酸素瓦斯とを作用させますと
 無水硫酸瓦斯に變化し之れを固体に變化してをいて

必要に應じて水を加へますと硫酸になりますこれは接觸法と申しまして製造の設備が割合に簡單であるのみならず從來非常に困つてをつた運搬の上に非常な便利を得ますのでたしかに硫酸工業上の一大革命であります又魚油の様なものは一種の惡臭を有して劣等なものとして取扱はれて居りますのは油の中に不飽和の脂肪と申しまして尙ほ水素と化合し得る成分がありますからですが之を水素と化合さす事は實は中々むづかしいのであります處が「ニッケル」の様なものゝ綱に油と水素瓦斯を通じまして熱しますと容易に化合が起ります之れも水素が一度金屬に吸着せられ濃厚になるからであります。

空中に無限にある窒素を利用して高價な有用な窒素にかへ様と云ふ試みは随分前から研究せられて既に色々の考案が生れて居り中には實際に工業として行つて居るものもありますが近來又只今御話してをる接觸法を應用しまして餘程進歩した考案が新に出でゝ居ります即ち其は白金とか酸化鉄の様な金屬のある所へ窒素瓦斯と水素瓦斯をませたものを加へまして熱しますと「アンモニア」瓦斯となるのであります窒素と水素とを只だ混合しただけでは容易に

化合しませんが一度金屬に瓦斯を吸着せしめて然る後に反應を起させますと比較的容易に化合するのであります。

礦山の製煉所で比較的有用金屬の少い粗末な礦石の製煉には餘程困つて居るのであります強い行へば不純物の多い爲めに非常に經費がかかります其で簡單な方法で有用礦石だけが豫め選別が出來ますと非常に都合が宜敷しいので色々研究した結果硫化礦と申しまして有用金屬が硫化物としてある場合には浮遊法 (Flotation method) を應用すれば宜敷しい事が發見せられたのであります浮遊法と申しますと礦石の粉末に水を加へ油(多く松香油)と時に硫酸を加へまして空氣を吸ひ込みながらかきまぜますと有用金屬の硫化物のみが浮遊しますから之れをすくい取つて更に製煉するのでありますこの浮遊法の理論は中々むづかしい事で今日でもまだよく分つて居りませんが硫化物が空氣を吸着しまして從て水に濕潤しなくなりまして (Non wetting) 其の結果浮遊する事だけは確の様であります。又「レーン、コート」 (Rain coat) や「テント」 (Tent) の製造であります元來こをゆう雨よけの物には二種類ありまして一

つは布其ものが水を通さないもの、場合 (Water proofing) と第二に水は通し得るが布が強く空氣を吸着して水に對し濕潤しない爲めに雨よけとなるものとがあります即ち布を鹽基性醋酸アルミニウム液につけますと沈澱した「アルミナ」が強く空氣を吸着しまして從て水に濕潤しなくなります。

固体が液体を吸着する場合として面白き事は油田に於ける噴出油の強壓の説明であります油田に於ける噴出油の壓力は非常に強大なる場合がありまして到底地下の水壓の如きものを以て説明し得られない場合が多いのでありますが之れは砂か水を吸着する結果水は烈しく砂に吸着せられない油を追ひ出す結果であります。

染色術に於て木綿は鹽基性色素を吸着し絹は酸性色素を吸着し或は「モルダント」(Mordant) と稱し第二鉄鹽「アルミニウム」鹽、「クロム」鹽、錫酸鹽、「タンニン」液の如き物質を豫め纖維に沈着せしむると普通では染まらない色素に染まる様になり染まる量と染料の濃度の關係の如き何れも吸着に依りて説明し得るのであります。

或は「アグルテンネーション」(Agglutination) と申

しまして或る細菌の浮遊したものは其儘では中々沈降しないのに其細菌を接種した動物の血漿 (Serum) を細菌に混じりますと少し「セーラム」に鹽類があれば直ちに沈降する如き或は細菌の毒素 (Toxin) が其細菌を接種した動物の血液内に生ずる「アンチトキシン」(Antitoxin) に依りまして固有の毒性を失ひまして動物は所謂免疫性になる如き何れも吸着現象の結果であります。

或は土壤の榮養分貯藏、水濾、皮革製造の如き何れも固体と液の間の吸着に依るのであります。

前と反對に液が固体を吸着する場合があります混合せざる二液を混じ (二層になります) 之れに固体の粉末を入れよく混ぜた場合結局固体は何所へ行くかと申しますと全く吸着の法則に従ふのであります即ち固体が一液にのみ吸はれる場合には其液の層に移り兩方に吸はれます時は界に移るのであります。

液が液を吸着する場合は例令ば水面に一滴の油を落した時に油滴は直ちに全面に廣がり吸着せられない液の時はかゝる現象は起らるのであります。

固体が固体を吸着する場合には粘着劑 (Adhesive) として應用されて居ります「ガラス」の板に「セラ

「チン」液を塗りまして乾しますと「ゼラチン」は非常によく「ガラス」につきます之れは吸着せられたのであります。

又繪具の製造「ペンキ」の製造の如き皆な吸着現象の應用であります。色々の色をもつた繪具を混じまして新しい繪具を製造し様々云ふ場合には分量の關係も大切でありますが尙ほ吸着と云ふ事を大に考へなければなりません即ち粉末の程度の細いものがよく吸着せらるゝのが普通でありますから全じ割合で黒粉と白粉を混じりました時に黒粉が白粉より著しく粗大であります。白粉が吸着せられて外側をなして全体が白く反對の場合には全体が黒くなる云ふ様な事があります。吸着の應用としては非常に澤山ありまして今迄申したのはほんの大体の概念をつける程度に申上げた次第で時間がありますれば何れ膠狀化學の應用と云ふ題目の下で更めて申上げます。

二、比重

膠狀液の比重は粒子及溶媒の比重より計算したる數字より一般に大きい言葉を換へて申しますと粒子が分散した爲に溶媒は少しく收縮するのであります。

三、粘度

膠狀液の粘度は浮遊状のものと乳状のものゝで大に相違があります。浮遊状のものは一般に分散媒と大差ない粘度をもつて居りまして粘子の凝固した場合に極めて僅かに粘度を減少します。乳状のものゝ粘度は分散媒より甚だ大きいのが普通であります。之れが一つの大きな特性であります。又色々の薬品を加へました場合に其粘度は大に變化致します。一般に分散の度が増し又は粒子に分散媒の吸着さるゝ事大なれば大なるほど粘度は大きくなりますが反對の場合には小さくなるのであります。

四、滲透壓、氷點降下、沸點上昇、電氣傳導度

普通の溶液を膀胱膜の様に水(或は溶媒)だけ自由に通過して溶解して居るものは通過しない。此所謂半透性の膜の袋の内に入れて之れを水(或は溶媒)につけますと溶解せる物質は自由に擴散して袋外の溶媒内に入らうとします。けれども膜に遮れます爲めに其結果として溶液に壓力を生じます。之れを滲透壓と申します。全じ事を膠狀液を用ひてやつて見ます。に膠狀液は先きに一寸御話しました様に擴散力が極めて小さい爲めに従つて右の滲透壓は極めて小さいのであります。

又普通溶液を氷結させます場合には溶媒の氷點よりも低い溫度になりませんと氷結しませんこの事は濃度に比例しまして益々烈しいので之れを溶液の氷點降下と申します。

膠狀液に於ては此氷點の降下が極めて僅少で普通の溶液と異つて居ります。

又普通の溶液を沸騰させました場合其沸騰點は溶媒の沸騰點より高くて矢張濃度に比例しまして益々高くなります之を沸騰點の上昇と申しますが膠狀液に於ては此上昇が極めて僅少であります。

普通の溶液の内で酸「アルカリ」、鹽と云ふ様に水溶液に於て「イオン」に分れる性質の溶液に電流を通じますと「イオン」の量に依り多少はありますが兎に角「イオン」相當量の電氣を導く力があります膠狀液に於ては右の電氣を導く力が極めて小さいのであります。

五、電氣性

既に御話し致しました様に浮遊狀膠狀液及乳狀膠狀液のあるものは電氣性を持つて居ります其原因に就ては既に大体御話し致しましたから再び繰りかへしませんが今茲に斯様な電氣性膠狀液に電流を通じ

た場合の現象に於て少し御話しして見ます。

イ「カタホレシス」(Kataphoresis)

今、電氣性をもつた膠狀液をU字管に入れまして兩端に白金電極をつけまして之れに直流を通じますと液中の粒子が(+)電氣性であれば(一)極に反對に(一)であれば(+)極の方へ運動するのを認めます此現象を「カタホレシス」と申しまして膠狀液の電氣性を決定するのに用ひます。

又此實驗によりまして色々の物質が膠狀液に働いた時の電氣性の變化及び電氣性と膠狀液の狀態の變化等の關係を知る事が出来るのであります只だ液に直流を通じました時に電氣分解の結果液の反應が變化して誤つた結果を得る場合がありますから直接に電極をつけるのは危険でありまして「カメル」電極を間に入れる方が安全であります。

ロ「エレクトロ、エンドラスモーシス」

(Electro-endosmosis)

前のは粒子が移動し得る様にしてをきまして電流を通じたのでありますが今粒子を固定し水(或は分散媒)を移動し得る狀態にして電流を通じますと粒子と反對の電氣性をもつた液は(+)か(一)なるかに従

つて或は(一)極に或は(+)極に動くのであります即ち液が(+)極に動けば粒子は(+)反對の場合は(一)であります之れを「エレクトロ、エンドラスモーション」と申しまして矢張前と全じ様な目的に用ひます

六、擴散現象 (Diffusion)

「グラハム」氏が實驗しました様に膠狀液の擴散力は非常に小さいのであります今、試験管に温い「ゼラチン」液を入れまして之を冷却して固め此上に1%硫酸銅、1%ヒクリン酸、1%膠狀酸化鉄1%コンゴレッド液(膠狀液であります)を入れまして放置し三、四時間の後に「ゼラチン」を観察して見ますのに前二者の場合には夫々青、及黄に染まりまして明に液が「ゼラチン」内に擴散した事を示しますが後の二者の場合には殆ど變化がないかあつても上部が極めて僅かに變化して居るだけで擴散の僅少である事を示します此例に用ひたものゝみならず總ての膠狀液の擴散力は非常に小さいのであります之が普通の溶液と非常に相異なる所であります、右は「ゼラチン」でなくて分散媒に對してでも全様でありますが實驗には固まつた「ゼラチン」を用ひます方が添加の時分に混合する恐れがなくて宜敷しいの

であります。

七、膠狀液の不單一性

(Heterogeneity of suspension)

膠狀液は肉眼や顯微鏡には單一の様に見えましても實は不單一性である爲めに普通の溶液に見られない色々の特異の性質を持つて居ります吸着の如きも實は不單一性の結果であります今二三の重なるものを簡単に御話して見やうと思ひます。

イ) 隔膜分離 (Dialysis)

擴散の特別の場合であります即ち膀胱の袋「パーチメント」紙、「コロジオン」膜、或は「ゼラチン」を醋酸にて固めて作つた皮膜等總て膠狀物の皮膜の袋の内に膠狀液を入れまして之れを水(或は分散媒)に浸してをきます時には膠狀液は以上の様な皮膜を通じて外部に出る事が出来ませんから外の不純物だけ出て、精製が出来るのであります之れを隔膜分離と申しまして屢々つかはれる實驗であります。隔膜分離の理論は色々ありますが膠狀液の擴散力の小さいことと其の粒子の大きさが膜の孔より大なるが爲めと見るのが至當の様です即ち膠狀液の不單一性の結果であります。

「コロジオン」膜は色々の大きさの形ちに作り得ますから近來盛に隔膜分離の實驗に用ひられて來ましたから其製法を一寸御話し致します。

三瓦の市賣の「ピロキシリン」(Pyroxilin)に七五吡のエーテルを加へまして一〇—一五分間の後に二五吡の「エーテル、アルコール」を加へますと透明な液が出來ます之れが「コロジオン」液 (Colloid solution) であります之れを用ひて袋を作りますには試験管の様な自分の希望する形、大きさを持つた器に少し「コロジオン」液を入れまして全体の壁に液のつく様に液を動かして餘餘の液は取り去りまして廻轉しながら空氣を吹き込みまして「エーテル」を蒸發させます「エーテル」の臭氣がなくなりましたならば(凡そ二—一五分)水を入れまして殘留して居る「アルコール」を取りまして後ち口の所の皮膜をゆるめて引きまますと出來た袋が取れて來ますから之れを水につけて置いて使用するのであります又有底の圓筒濾紙に「コロジオン」液をつけ空氣を吹き込みまして充分「エーテル」を取り後水につけて其儘使用しても宜敷しいのであります。

(ロ) 限外濾過 (Ultra-filtration)

普通固体と液体を分離しますのに濾紙を用ひますが膠狀液の粒子は濾紙の孔より小さい爲めに皆な濾紙を通過します而し適當の孔をもつて居る濾紙を用ひれば矢張濾過の目的を達し得られます又此孔の大きさの色々な濾紙を色々に取りかへまして濾過すれば色の大きさの粒をもつて居る膠狀液を分別的に濾過する事も出來ます、之れを限外濾過と申しまして主に「ベツヒホルド」氏の研究もしたものであります氏は普通濾紙に色々な濃度の「ゼラチン」液をしなしまして之れを氷醋酸で固めまして之れを用ひて水を壓力を加へて濾過し壓力の大きさと出る水の量とより數學的に濾紙の孔の大きさを計算して居ります又粒の大きさの分つて居る膠狀液を用ひまして之れで實驗しまして「ゼラチン」の濃度と孔の大きさの關係を定めたのであります兎に角限外濾過の事實は膠狀液の不單一なる事を明に示すものであります。

ハ 遠心力沈澱 (Centrifuging)

粒子が液体内に浮遊する時に粒子と媒体の比重が差異があり又液の粘度が餘り大きくない場合に之れを遠心分離器にかけまして一分間に數千回と云ふ様な大速度で廻轉しますと粒子と媒体とを分離するこ

どが出来ます。之は膠狀液に於けるが如き小さな粒子の場合でも全様に參りますので之に依りて明に膠狀液が不單一性である事を知る事が出来ます尤も普通の溶液でも非常な大速度で廻轉しますと多少下部は上部より濃厚になると云ふ様な事がありますが膠狀液の場合の様に分離が充分ではないのであります。

ニブラウン氏運動 (Brownian movement)

一八二八年に植物學者「ブラウン」氏は花粉を顯微鏡で觀察して居る際に花粉粒が液中で一種の盛な運動をする事を發見しました最初は光線の影響だとか器械的の振動が傳はる爲めだとか温度の影響の不均一な爲めだとか色々の事を申しまして此事實を否定し様とした説も出ましたが段々色々の人の研究の結果此運動は全く前の様な外界からの影響に依るのでなくて細かい粉末の液中に浮遊した場合には常に起る事實である事が明になりました之れを「ブラウン」氏運動と申して居ります膠狀液に於ても限外顯微鏡を以て見ますと盛な「ブラウン」氏運動を認むる事が出来まして之れが膠狀液の安定を保つ原因をなし且つ膠狀液の單一でない事の証據にもなります。

「ブラウン」氏運動の原因に就ては光、熱、器械

的振動と云ふ様な考へも早くにはありましたが之れは直ちに其誤なる事を証明せられました但其後或は表面張力説、又は粒子の電氣性説と云ふ様なものがあらはれましたのですが之れ等も不可であつて結局「ブラウン」氏運動は液の分子が運動して居る爲めに液は例へば波浪を起して居るので粒子は恰も大海に浮んで居る「ボート」の様なものであるから自然の結果運動を起すのだと云ふ事になりました間接に分子説の証明が出来たのでありますそれ故に「ブラウン」氏運動は粒子の大きさが全じて液の粘度が全様なれば如何な性質のものでも全様にならなければならぬので實際粒子の小さいほど烈しく運動し粘度の小さいほどよく運動すると云ふ様な事はあります其他の點に於ては粒子や液の種類には無關係であるのであります又液に鹽類の様な「イオン」のあるものを加へますと運動に變化を來しまして一見電氣性説に有力な材料の様に見えますが實は粒子の大きさに變化を來した結果であつて當然の事であります。

「ブラウン」氏運動に就ては「ペーリン」「アインスタイン」「スヘットベルグ」氏等の研究の結果で此種の方面に於ける最も美しい偉大な研究の一であります。

す。

ホ光に對する關係

膠狀液を光にあてまして觀察しますと明に不單一性なる事が分明します。今ま之れに就て少しく御話し致します。

暗い室の内に一方の狭い穴から光を入れまして室内を照し光の來る方向に凡そ直角にあたる方向から見ますと室内に澤山のホコリが浮遊して居る状態を能く見る事が出來ます。御承知の様(に)に明い室の中のホコリはよほど目のよい人でも普通は見とめることは出來ませんが今の様に暗い室にして一方から光を入れ其れに直角の方向から見れば容易に見るのであります。實は此場合もホコリ其物が見るのでなくてホコリと空氣の光を曲げる力(屈折率)が相違がある爲め粒の周圍が大きく光る爲めに見えますのであります。之れを「チンダル」氏現象(Tyndall phenomena)と申しまして膠質化學上大切な事でありまして之れは「チンダル」氏の研究に依るのであります。ここに注意しなければならんのは反射作用に依りまして大体全じ様な事を見る事がありますが「チンダル」氏現象の時は光は屈折せらるゝと全時に偏光と

なつて居りますから此點に大なる相違があります。「チンダル」氏現象の大小は媒体と粒子の屈折率の相違がある事が最も必要なことでありまして前に申しました乳狀膠狀液の場合には此差異の小さい場合が多いので屢々粒子があるにかゝはらず此現象が起らん事があります。又右の様にして粒子に依り屈折せられます。光の量及強さは全く粒の大きさに支配せられますので粒徑は是非共用ふる光の波長より大きい事を要します。光の波長は大体 O 、 O 一ミユ、ミユでありますから之れが限界であります。「チンダル」氏現象を應用して膠狀液の粒子を觀察する顯微鏡を限外顯微鏡と申します。之れは前にも申しました様に「チグモンザー」氏と「ジーデントツプ」氏との兩人で考案して作つたもので其構造等はこゝでは申しませんが要するに普通の顯微鏡の視野を暗くして透過光線(下から來る光)のはいらん様にしまして試験液を入れた器をのせ之れを顯微鏡と直角の方向から強き光(アーク燈の)を細い間隙を通じたもので照します。と所謂「チンダル」氏現象の結果光つた粒が見るのであります。先きにも申しました様に此方法で見ゆる粒は實際の粒が見ゆるのではなくて粒の周

圍が光の屈折の結果光つて大きく見わるのでありますから粒の大きさは見たもの其のものを以てする事は出来ないのであります即ち粒の大きさを見ますのには先づ液中の成分の量を分析します次に成分の比重を決定します次に今の様にして一定量の液の中の粒數（光つた粒の數）を數へますと次の公式で粒の大きさが分ります。

（粒が立方体として存在すると假定した場合）

$$\text{一邊長} = \sqrt[3]{\frac{A}{S \times N}}$$

右式中Aは一定客積中の物質の量（分析結果）Sは其比重、Nは一定客積中の粒數であります。

右の實驗をする時に注意すべき事は「チンダル」氏現象の時の如く粒と媒体の屈折率の相違のある事、用ひる液が光學的に清潔（限外顯微鏡で見て粒子のなき事）及限外顯微鏡を以てしても光の波長より小さい粒子は見のがすと云ふ事は忘れてならぬ事であります近來「パラポロイド」「コンデンサー」と申しまして一種の構造をした「レンズ」を普通顯微鏡につけまして横から照しますと前と全様の觀察が出来る道具がありますたゞ定量的の仕事が出来ぬだけで

非常に便利なものであります。

目下普通顯微鏡の見得る最少粒の直径は〇、一五ミユ、と云ふ事になつて居りまして限外顯微鏡で見得る最少粒の直径は五ミユ（〇、〇〇五ミユ）と云ふ事になつて居ります以て如何に限外顯微鏡の鋭敏なるものなるかど伺はれます。

膠狀液の安定性及其變化

(Stability of suspension)

微粒子が媒体内に分散して長く重力の作用に打ち勝ちて膠狀液として存在する原因は粒子の周圍に一種の皮膜が存在して居る爲めだと云ふ事になつて居ります此皮膜は吸着せられた媒体、鹽類及電氣性皮膜に大別し得られます此皮膜の存在が例の「グラウン」氏運動と共働しまして粒子を永く粒を分散状態に保つのでありまして多くの場合凝固作用と云ふのは此皮膜の除去作用である様であります。

電氣性皮膜に依りまして安定になつて居りますものは所謂電氣性浮遊体サスペンションでありまして「イオン」と稱する電氣性のあるものを加へた爲めに粒子の電氣性が中和せられますと凝固してしまひます、即ち凝固は

電氣中和點 (Iso-electric point) に於て起るのであります。

皮膚に電氣性のない場合は其皮膚を打ちこわさなければ凝固は起りませんので凝固は餘程困難になり従て安定な膠狀液であります、又皮膚が電氣性あるものと電氣性なきものとの二種よりなつて居る場合があります、ありまして此場合には電氣中和點で凝固が起りません電氣性皮膚のみの場合は多くの無機性膠狀液最後の場合には多くの有機性膠狀液が之れに屬しまして眞に非電氣性皮膚のみよりなる場合は殆どないのであります。

電氣性皮膚が何故に粒子の分散を安定にするかと申しますと之れは粒子に電氣性を與へまして全性の電氣は相斥けやうと云ふ關係から粒の接近を妨げるからであります又何故に非電氣性の皮膚が安定性を増すかと申しますと粒と媒体との間の表面張力の關係であります即ち皮膚の中にある吸着成分は表面張力を低める性質でありますから假りに粒子と粒子と接着力としますと接觸部は其物質の濃度が大きくなりますから其部分は外の部分より更に表面張力が低くなり従つて引分けらるゝ様になります。

右の様でありますから電氣性膠狀液の場合には強く吸着せれて而も粒子と全性の電氣を持て居る「イオン」は安定度を増大し異性の「イオン」は凝固を起すのであります即ち(+)の膠狀液は(-)「イオン」に(+)のものは(+)「イオン」に凝固せらるゝのであります肉眼的に見得らるゝ程度の凝固を起すに必要な可電解物「イオン」の最少量を其の「リミノー」價 (Limbo-value) と申します種々の「イオン」の「リミノー」價を調べて見ますと非常に相異があります即ち一價の「イオン」は二價、三價の「イオン」の場合より非常に大きいのでありますこの關係が1、 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ と云ふ關係でなくともつと甚しい相異になつて居ります此法則を「シュルチエ」「ハーデイ」氏の法則と申しますが之れは少し改良しましてよく吸着せらるゝ粒子と異性の電氣性ある「イオン」は凝固作用を起すとした方がよい様であります、斯く吸着と云ふ考を入れますと何故に二價、三價の「イオン」が一價に比して其の電氣性の量の割合より著しく凝固力が大きいかと云ふ事がよく分ります又全時に存在する粒子と全性の電氣性ある「イオン」に就てはよく吸着せらるゝ粒子と全性の「イオン」は

膠狀液の安定の度を増すのであります此法則は尙は水素「イオン」及水酸「イオン」の場合にはあてはまらないのであります即ち水素及水酸「イオン」は一價の「イオン」でありますけれども其の運動の速度が大きい爲めに恰も多價の「イオン」の様な性質をもつて居ります又重金屬元素の「イオン」や有機の「イオン」(「アルカロイド」及色素の様な)にはうまく適合しません。

有機性膠狀液に對しては右の場合の様に簡単に參りません例へば中性又はアルカリ性の「アルビュミン」液に就て申しますと之れは(一)電氣性を持て居りますが前の「イオン」價の法則よりは次の關係が成立します即ち曹達の鹽類の場合には杓櫨酸鹽、酒石酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽、鹽化物、硝酸鹽、鹽素酸鹽、沃化物(及硫青化物)の順序に凝固力が段々減少するのであります、酸性液中のアルビュミン即ち(十)の場合には右順序が逆になります之れは多くの有機性膠狀液の場合にはいつもあてはまり且つ凝固力のみならず砂糖の轉化「ゲル」の膨脹、凝固溫度「エンドラスモース」、鹽類の表面張力、及粘度、電氣傳導及蒸氣壓の降下、酸や鹽基の解離と云ふ様な

諸性質に對する鹽類の影響をしらべて見ましても全様の順序が成立しますので之れを「ホツホマイスター」系の鹽類 (Hofmeister series) と申します。

又前の「アルビュミン」の液に對する重金屬元素の鹽類液(硫酸銅や硫酸亞鉛の様な)の凝固作用をしらべて見ますと非常に妙なことがあります即ち始めは濃度と共に凝固力が増しある濃度で最高になり其點を通過しますと濃度増すに従ひまして再び膠狀液化しある點で全く液になり更らに濃度が増しますと再び凝固作用が起りまして遂に第二の最高の點に達するのであります此の説明はよく分りませんが強て説明しますと鹽類中の陽「イオン」と陰「イオン」の相反する作用が濃度に依りて色々に表はれる結果として説明するより外方法はないのであります。

以上色々の項目に分ちまして御話した事はほんの膠質化學上一通り知つてをかなければならん事の極めて大体でありまして又御話した事の中にも不備の點が澤山ありなをもつと補足す可き事項が澤山あります殊に膠狀液の製法と膠質化學の應用と云ふ問題は是非大体御話したいと考へて居りましたのですが時間の都合上止を得ない事で又將來の機會を以て御話

します暑い時節に永い間つまらぬ御話を熱心に御
 聞き下さつた事を感謝します之れで私の講演は終り
 にします。